

atome ausschliesslich nur Wasser oxydiren, leicht oxydirbare Stoffe aber nicht, und dass sie auf desoxydirbare Körper, wie Kaliumnitrat, sogar reducirend wirken.

5. Wasserstoffhyperoxyd wird bekanntlich nicht nur durch den nascirenden Sauerstoff, der sich am positiven Pol der galvanischen Säule entwickelt, sondern überhaupt durch alle kräftig oxydierenden Körper, z. B. Uebermangansäure, unterchlorige Säure u. s. w. rasch bis auf die letzte Spur zerstört. Die Anwesenheit eines kräftigen Oxydationsmittels schliesst sonach die gleichzeitige Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd in derselben Flüssigkeit aus und umgekehrt kann in einer Flüssigkeit, die Wasserstoffhyperoxyd enthält, weder Uebermangan- oder unterchlorige Säure, noch nascirender Sauerstoff vorhanden sein. Da nun in den Processen der langsamen Verbrennung Wasserstoffhyperoxyd entsteht, so liegt gerade hierin ein directer Beweis nicht für, sondern gegen das gleichzeitige Auftreten nascirender Sauerstoffatome.¹⁾

373. Moritz Traube. Ueber die langsame Verbrennung des Kupfers bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure oder einer Lösung von kohlen-saurem Ammon.

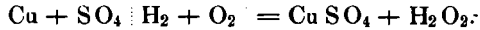
(Eingegangen am 10. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kupfer ist gegen Sauerstoff auch bei Gegenwart von Wasser indifferent. Ist jedoch verdünnte Schwefelsäure zugegen, so nimmt es bekanntlich Sauerstoff auf, und auch bei dieser langsamen Verbrennung entsteht Wasserstoffhyperoxyd. Wurden in einer Literflasche 5 g Kupferdrehspähne mit 50 cc 1 procentiger Schwefelsäure auch nur eine Minute geschüttelt, so konnte in derselben durch Uebermangansäure oder durch Jodzinkstärke und Eisenvitriol oder durch Chromsäure und Aether Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen werden. Nach 30 Minuten langem Schütteln enthielt 1 ccm der verdünnten Schwefelsäure 0.00014 g H_2O_2 ²⁾, das sich durch weiteres Schütteln nicht mehr vermehrte.

¹⁾ Mit dieser Schlussfolgerung steht das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon bei der langsamen Verbrennung des Phosphors nicht im Widerspruch, denn hier entstehen diese beiden Körper nicht an derselben Stelle, sondern das Wasserstoffhyperoxyd in der den Phosphor umgebenden Flüssigkeit, das Ozon in der überstehenden Atmosphäre.

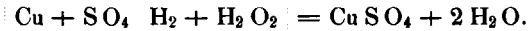
²⁾ Die quantitative Bestimmung geschah in allen Fällen nach bekannter Methode mittelst Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure.

Da nun bekanntlich Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur verdünnte Schwefelsäure nicht zu zersetzen vermag, diese Zerlegung aber sofort beginnt, wenn Sauerstoffgas Zutritt, so liegt auch hier eine Reaction vor, die sich zwischen drei Körpern gleichzeitig abspielt und die Schwefelsäure wird hier in derselben Weise durch Kupfer und Sauerstoff zerlegt, wie Wasser durch Zink und Sauerstoff¹⁾.



Die Thatsache, dass die langsame Verbrennung des Kupfers bei Gegenwart von Schwefelsäure, nicht aber von blossem Wasser eintritt, erklärt sich daraus, dass das Metall zum Säurerest eine grössere Verwandtschaft hat, als zum Hydroxyl des Wassers, d. h. dass es mit SO_4 aller Wahrscheinlichkeit nach mehr Wärme entwickelt, als mit Hydroxyl. Die langsame Verbrennung des Kupfers durch Vermittelung von Schwefelsäure liefert einen neuen, sehr gewichtigen Beweis gegen die frühere Annahme, dass verbrennliche Körper auf Sauerstoff direct einzuwirken im Stande sind. Wäre dies der Fall, so bliebe es unerklärt, weshalb Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure langsame Verbrennung erleidet, nicht aber bei Gegenwart von Wasser.

Das bei der langsamen Verbrennung des Kupfers entstehende Wasserstoffhyperoxyd kann sich in grösserer Menge nicht anhäufen, da es in einem zweiten Process wieder zerstört wird. Kupfer nämlich, das neutral reagirendes Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegt, ohne sich zu oxydiren; zerstört Wasserstoffhyperoxyd auch bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure, aber hier in anderer Weise. Das Kupfer geht in Lösung über, und eine Sauerstoffentwicklung findet nicht statt²⁾. Offenbar liegt auch hier (da von einer prädisponirenden Verwandtschaft der Säure nicht die Rede sein kann) eine Reaction zwischen drei Körpern vor. Die Schwefelsäure wird durch die gemeinschaftliche Einwirkung von Kupfer und Wasserstoffhyperoxyd zerlegt:



Dass das bei der langsamen Verbrennung des Kupfers auftretende Wasserstoffhyperoxyd nicht durch Oxydation von Wasser mittelst

¹⁾ Die Annahme, dass Kupfer aus Schwefelsäure Wasserstoff austreibe und dieser nascirende Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbinde, ist völlig ausgeschlossen. Denn Kupfer zersetzt, wie erwähnt, verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht, im Gegentheil wird es aus seinen Lösungen durch nascirenden Wasserstoff energisch ausgefüllt.

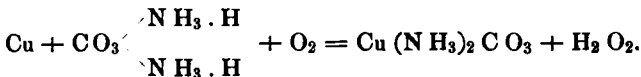
²⁾ Der Versuch wurde angestellt mit 3 g Kupferdraht und 25 cem 1procentiger Schwefelsäure, die 0.014 g Wasserstoffhyperoxyd enthielt und ein gut verstöpseltes Fläschchen vollständig füllte.

nascirenden Sauerstoffs entstehe, active Sauerstoffatome hier überhaupt nicht auftreten, geht daraus hervor, dass bei der langsamen Verbrennung des Kupfers anwesendes Kohlenoxyd nicht oxydirt wird. Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt:

10 g Kupferdrehspähne¹⁾ befanden sich mit 20 ccm 1 procentiger Schwefelsäure in einer U-Röhre, durch welche ein Gemisch von 600 ccm Kohlenoxyd und 300 ccm Sauerstoff während 3 Stunden hin und her geleitet wurde. Zu beiden Seiten der U-Röhre befanden sich mit Barytwasser gefüllte Doppelröhren, durch welche der Gasstrom nach beiden Richtungen passiren konnte. Das Barytwasser war zu Ende des Versuchs ungetrübt. Es hatte sich keine Kohlen-säure gebildet.

Auch durch kohlen-saures Ammon²⁾ wird die langsame Verbrennung des Kupfers vermittelt und es entsteht auch hier Wasserstoffhyperoxyd. Schüttelt man ein Stück Kupferblech nur wenige Secunden mit Luft und $\frac{1}{2}$ procentiger Ammoniumcarbonatlösung, so giebt diese Lösung nach Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure und Zufügen von Jodzinkstärke und Eisenvitriol intensive Bläuung³⁾. Schüttelt man länger, bis sich mehr Kupfer gelöst hat, so gelingt es nicht mehr, diese Bläuung zu erhalten, weil aus nicht ermittelter Ursache die Anwesenheit gelösten Kupfers die Zerstörung des Wasserstoffhyperoxyds sehr beschleunigt⁴⁾.

Da nun Kupfer allein kohlen-saures Ammon nicht zu zerlegen vermag, die Zerlegung aber sofort beginnt, wenn Sauerstoff Zutritt, dieser somit activ in den Process eingreift, da ferner hierbei nachweislich Wasserstoffhyperoxyd entsteht, so kann der Vorgang nur durch folgende Gleichung erklärt werden:



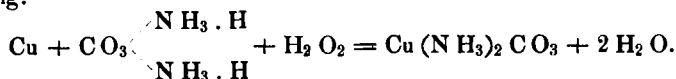
¹⁾ Diese waren vorher zur Entfernung eines etwaigen Ueberzuges von kohlen-saurem Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure behandelt worden.

²⁾ Kohlen-saures Natrium vermittelt die langsame Verbrennung des Kupfers nicht. Kupfer, mit 1 procentiger Lösung dieses Salzes bedeckt und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, erfährt keine Veränderung.

³⁾ Der Kupfergehalt der Lösung ist bei dieser Reaction nicht störend, sondern förderlich. (S. über eine Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd diese Berichte XVII, 1062.)

⁴⁾ Es wurde dies durch einen Versuch erwiesen. Schüttelt man nämlich Kupfer mit Luft und $\frac{1}{2}$ procentigem Ammoniumcarbonat, bis sich erhebliche Mengen des Metalls gelöst haben, fügt dann etwas $\text{H}_2 \text{O}_2$ hinzu und schüttelt von Neuem, so ist auch das hinzugefügte $\text{H}_2 \text{O}_2$ bald verschwunden.

In einem zweiten Process wird das entstandene H_2O_2 rasch wieder zerstört. Lässt man Wasserstoffhyperoxyd unter Ausschluss der Luft auf Kupfer und $\frac{1}{2}$ procentige Ammoniumcarbonatlösung einwirken, so löst sich Kupfer zu kohlensaurem Cuprammon ohne Sauerstoffentwicklung:



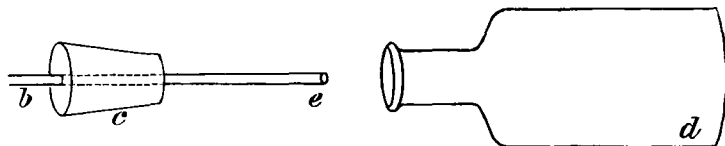
Die Annahme, dass Kupfer die Sauerstoffmoleküle direct spalte und H_2O_2 durch Oxydation von Wasser mittelst abgespaltener Sauerstoffatome entstehe, ist ausgeschlossen. Denn 1) wirkt Kupfer auf Sauerstoffgas direct nicht ein, nicht einmal bei Gegenwart von Wasser, und 2) müssten, falls Sauerstoffatome frei werden, diese das anwesende Ammoniumcarbonat zu Nitrit oxydiren. Es entsteht aber keine Spur davon.

374. Moritz Traube: Ueber die Mitwirkung des Wassers bei der Verbrennung des Kohlenoxyds und das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd bei dieser Verbrennung.

(Eingegangen am 12. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen von Dixon¹⁾ wird eine vollkommen trockene Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff weder durch glühende Platindrähte, noch durch andauernd durchschlagende Funken einer Ruhmkorff'schen Spirale zur Explosion gebracht. Diese tritt erst dann ein, wenn eine auch nur geringe Menge Wasserdampf zugeführt wird.

In Bestätigung dieser wichtigen Beobachtung habe ich gefunden, dass bereits brennendes Kohlenoxyd in trockener Atmosphäre sofort erlischt, wie folgender Versuch lehrt:



Die für den Versuch bestimmte Luft befand sich in einer durch einen Stopfen geschlossenen Flasche *d* von 1—2 Liter Inhalt, deren innere Wand behufs Trocknung der Luft mit Schwefelsäure benetzt

¹⁾ Chem. News 46, 151; chem. Centralblatt 1882, 748.